

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-131517**

(43)Date of publication of application : **05.06.1991**

(51)Int.Cl.

C01F 7/02

C01F 7/30

(21)Application number : **02-249896**

(71)Applicant : **SOC ATOCHEM**

(22)Date of filing : **19.09.1990**

(72)Inventor : **FAURE ANNICK  
BACHELARD ROLAND**

(30)Priority

Priority number : **89 8912402** Priority date : **21.09.1989** Priority country : **FR**

### **(54) PRODUCTION OF MACROCRYSTAL OF ALPHA ALUMINA HEXAGONAL PLATELET**

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an abrasive and use as reinforcing materials of a ceramic base material, metals and a polymer base material or the like, by turning the diameter and thickness of a small plate and the ratio of the diameter to the thickness to specified values for the macrocrystal of  $\alpha$  alumina, which is a hexagonal platelet monocrystal.

CONSTITUTION: This macrocrystal of  $\alpha$  alumina is practically a hexagonal platelet monocrystal, and the diameter of the platelet is 2-20  $\mu\text{m}$ , the thickness is 0.1-2  $\mu\text{m}$  and the ratio of the diameter to the thickness is 5-40. In this method for producing the macrocrystal from transition alumina or hydrated alumina and a flux, the flux to be used has a melting point of 800°C, contains chemically bonded fluorine and dissolves the transition alumina or the hydrated alumina in a molten state.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-131517

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月5日

C 01 F 7/02  
7/30G 9040-4G  
9040-4G

審査請求 有 請求項の数 12 (全4頁)

⑮ 発明の名称 αアルミナの小板状マクロ結晶及び該マクロ結晶の製造方法

⑯ 特 願 平2-249898

⑰ 出 願 平2(1990)9月19日

優先権主張 ⑱ 1989年9月21日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 89 12402

㉑ 発 明 者 アニツク・フオール フランス国、69200・ブエスイウー、リュ・リュドビツク・ボナン・18

㉒ 発 明 者 ロラン・バシユラール フランス国、69007・リヨン、グランド・リュ・ドウ・ラ・ギヨティエール・99

㉓ 出 願 人 ア ト ケ ム フランス国、92800・ピュトー、クール・ミシユレー、4・エ・8、ラ・デファンス・10

㉔ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

αアルミナの小板状マクロ結晶及び該マクロ結晶の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 実質的に六角小板状単結晶である、αアルミナのマクロ結晶であって、小板の直径が2〜20 μm、厚みが0.1〜2 μmであり、直径対厚みの比は5〜49であることを特徴とするαアルミナのマクロ結晶。

(2) 六角小板が2〜18 μmの直径と0.1〜1 μmの厚みとを有することを特徴とする請求項1に記載のマクロ結晶。

(3) 請求項1または2に記載のマクロ結晶を遷移アルミナまたは水和アルミナ及びフラックスから製造する方法であって、用いるフラックスが800℃以下の融点を有し、化学結合したフッ素を含み、かつ溶融状態で遷移アルミナまたは水和アル

ミナを溶解させることを特徴とするαアルミナのマクロ結晶の製造方法。

(4) フラックスが実質的に1種以上の加水分解不可能なフッ素含有化合物から成るか、または1種以上の加水分解不可能なフッ素含有化合物から成る相と加水分解可能なフッ素含有化合物から成る第二の相とを一方の相が他方の相に溶解した状態で含む系から成ることを特徴とする請求項3に記載の方法。

(5) フラックスが三フッ化アルミニウムと、1種以上のアルカリ金属フッ化物またはアルカリ土類金属フッ化物とによって構成された系から成ることを特徴とする請求項4に記載の方法。

(6) アルカリ金属フッ化物またはアルカリ土類金属フッ化物をフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム及びフッ化カルシウムの中から選択することを特徴とする請求項5に記載の方法。

## 特開平3-131517(2)

(7) フラックスが $\text{Li}_2\text{AlF}_6$ (リチウムクリオライト)、 $\text{Li}_2\text{Na}_2(\text{AlF}_6)_2$ (クリオリチオナイト)または $3\text{AlF}_3 \cdot 5\text{LiF}$ (リチウムサオライト)の形態の $\text{AlF}_3$ ・ $\text{LiF}$ から成ることを特徴とする請求項4から6のいずれか1項に記載の方法。

(8) フラックスを、煅焼する遷移アルミナまたは水和アルミナの重量に基づき少なくとも2%、好ましくは4~20%の量で用いることを特徴とする請求項4から7のいずれか1項に記載の方法。

(9) 遷移アルミナまたは水和アルミナが、少なくとも50(重量)%の粒子の直径が $50\mu\text{m}$ 未満である粉末の形態を有し、このアルミナの比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ を上回ることを特徴とする請求項4から8のいずれか1項に記載の方法。

(10) アルミナが15重量%に達し得る水を含有することを特徴とする請求項8に記載の方法。

(11) 煅焼温度が $900\sim 1100^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項4から10のいずれか1項に記載の方法。

西独特許公開公報第2,628,482号には、少なくとも1種のフッ素含有塩とバナジウム塩との存在下に水酸化アルミニウムを煅焼することによって平均寸法 $10\sim 25\mu\text{m}$ の一次結晶を製造することが開示されている。上記フランス特許(第2ページ、19~22行目)によれば、温度を上げたり他の酸化剤を用いたりしても結晶の寸法及び形状に影響が及ぶことは、少なくとも実質的にない。

更に、三フッ化アルミニウムの存在下に水和硫酸アルミニウムから直径 $1.5\sim 40\mu\text{m}$ の六角小板状 $\alpha$ アルミナ結晶を製造することが、Keiji DAIHON及びEisuo KATOによって提案されている[Yogyo Kyokai Shi 84 (3) 1986 pp. 380-382 (78-80)]。

日本特許出願第60/54916号には、水和硫酸アルミニウムとアルカリ金属炭酸塩との混合物から $1.7\mu\text{m}$ の平均粒径と $0.18\mu\text{m}$ の厚みとを有する結晶小板を製造することが開示されている。

日本特許出願第60/38486号には、厚みが $5\mu\text{m}$ 未満

(12) 請求項1または2に記載の $\alpha$ アルミナのマクロ結晶の研磨剤製造への使用、または母材、特にセラミック母材または金属もしくはポリマー母材のための強化材としての使用。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、 $\alpha$ アルミナまたは酸化アルミニウムまたはコラングムの、六角小板の形態を有するマクロ結晶と、この結晶を酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウムから製造する方法とに係わる。

アルミナのマクロ結晶を水酸化アルミニウムから製造することについて述べた文献は既に存在する。即ち、フランス特許第2,441,584号には、 $18\sim 250\mu\text{m}$ の粒径を有し、直径：厚みの比が3:1から7:1である六角小板の形態の $\alpha$ アルミナマクロ結晶が開示されており、このマクロ結晶は、フッ素含有化合物を0.001~0.5重量%含有する酸化剤の存在下に水酸化アルミニウムを温度 $1200\sim 1450^\circ\text{C}$ で煅焼することによって得られる。

満であり、(直径対厚みの比によって規定される)直径が $25\sim 150\mu\text{m}$ である結晶小板の製造が開示されている。

ソ連特許第416813号には、アルミニウム化合物を六方アルミナ種結晶の存在下に $1170^\circ\text{C}$ で熱解離させることによって直径 $4\sim 12\mu\text{m}$ の六角小板状アルミナ結晶を製造することが開示されている。

最後に、INTERCERAM No. 3, 1983においてO. P. LOCSELは、三フッ化アルミニウムの存在下に酸化第二鉄含量の低いボーキサイトから、直径対厚みの比が6~10である $\alpha$ アルミナ結晶を製造することを提案している。

本発明は、実質的に六角小板状単結晶である新規な $\alpha$ アルミナマクロ結晶を提供し、その際結晶小板は、 $2\sim 20\mu\text{m}$ の直径と $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の厚みとを有し、直径対厚みの比が3~40であるという特徴を有する。

本発明による $\alpha$ アルミナマクロ結晶は好ましく

## 特開平3-131517(3)

は、直径が2～18 $\mu$ m、厚みが0.1～1 $\mu$ mで、直径対厚みの比が5～40である六角小板の形態を有する。

本発明は、実質的に先に規定したような六角小板の形態を有する $\alpha$ アルミナマクロ結晶を製造する方法も提供し、この方法は、融点が800℃以下で、化学結合したフッ素を含有し、かつ溶解状態で遷移アルミナまたは水和アルミナを溶解させるフラックスの存在下に遷移アルミナまたは水和アルミナを溶解することから成るという特徴を有する。

“遷移アルミナまたは水和アルミナ”という表現は、 $\alpha$ アルミナ以外のあらゆる酸化アルミニウム及び水酸化アルミニウムを指すべく用いてある。

先に規定した諸特徴を有する、並化剤(mineralizing agent)とも呼称されるフラックスは実質的に1種以上の加水分解不可能なフッ素含有化合物から成るか、または1種以上の加水分解不可能

なフッ素含有化合物から成る相と加水分解可能なフッ素含有化合物から成る相とを一方の相が他方の相に溶解した状態で含む系から成る。

このようなフラックスの例として特に、三フッ化アルミニウムと1種以上のアルカリ金属フッ化物またはアルカリ土類金属フッ化物、特にフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムまたはフッ化カルシウムとを含む系が挙げられ、更に特定の例には、 $\text{Li}_2\text{AlF}_6$ (リチウムクリオライト(lithium cryolite))、 $\text{Li}_2\text{Na}_2(\text{AlF}_6)_2$ (クリオリチオナイト(cryolithionite))または $3\text{AlF}_3 \cdot 5\text{LiF}$ (リチウムチオライト(lithium thionite))の形態の $\text{AlF}_3 \cdot \text{LiF}$ 系を挙げることができる。

本発明に用いるフラックスは粉末状であり、フラックス粉末の(少なくとも50重量%の粒子の)粒径は好ましくは1 $\mu$ m未満である。

本発明方法実施の際、フラックスは用いる遷移アルミナまたは水和アルミナの少なくとも2重量

%、好ましくは4～20重量%の量で用いる。

遷移アルミナまたは水和アルミナは、様々な粒径及び比表面積を有する粉末状製品の中から選択し得る。少なくとも50重量%の粒子の直径が50 $\mu$ m未満、好ましくは25 $\mu$ m未満、更に好ましくは1.5 $\mu$ m未満であるアルミナを用いることが非常に有利である。なかでも、(BET法で測定した)比表面積が100 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、特に100～400 $\text{m}^2/\text{g}$ であるアルミナが好ましい。

乾燥アルミナを用いることも可能であるが、乾燥していない、もしくは水和したアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )の方が好ましく、その際含水率はアルミナの重量の15%に達し得る。

焼成温度は1200℃に達し得、これより更に高温の場合さえ有る。しかし、本発明による方法は、焼成をはるかに低い、例えば900～1100℃の温度で実施し得るというきわめて重要な特徴を有する。

普通、通常の粉末混合技術で製造した遷移アル

ミナまたは水和アルミナとフラックスとの混合物は周囲温度で加熱室内に配設し得、その後温度を上記値まで漸次高める。温度上昇は急激であること、即ち本発明の範囲を限定しない一例を示せば、1時間に1000℃ほどであることが有利である。

環境は、例えば穏やかな空素流のような不活性雰囲気中で有利に実施する。先に述べたように900～1100℃、より厳密には1000℃前後であり得る焼成温度に達したら、この温度を半時間から数時間(例えば5時間)であり得る一定期間だけ維持することが有利である。

焼成終了後、得られた結晶小板は所望により急冷しても、自然にかまたは冷却したチャンバ内で冷めさせてもよい。

回収物は実質的に(即ちその95重量%を上回る割合が) $\alpha$ アルミナの結晶小板から成るが、この $\alpha$ アルミナはフラックスや、フラックスが $\text{Li}_2\text{AlF}_6$ である場合の $\text{Al}_2\text{Li}_2\text{O}_2\text{F}_6$ のようなフラックス由来の

## 特開平3-131517(4)

生成物を併い得る。フラックスまたはフラックス誘導体は、例えば(100℃前後といった)高温条件下に濃酸( $H_2SO_4$ または $HCl$ )を作用させて除去し得る。

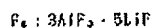
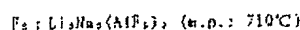
本発明による六角小板状 $\alpha$ -アルミナ結晶は多くの用途に適する。本発明の $\alpha$ -アルミナ結晶は特に研削剤の製造に、また様々な母材、特にセラミック母材並びに金属及びポリマー母材のための強化材として、単独で、あるいはまた繊維、粒子またはウイスカと組み合わせて用いることができる。

本発明を、以下の実施例によって説明する。

## 実施例1~15

用いる設備は石英管によって加熱する炉から成り、この炉の、壁無流が循環し得る内部に、搬送するべき粉末を入れた架橋アルミニウムろつばを設置する。

次のアルミナを用いる[" $D_x = Y \mu m$ "は、 $X$ (重量)%の粒子が $Y \mu m$ 未満の直径を有することを示す]。



アルミナとフラックスとの混合物を周囲温度で製造してろつばに入れ、このろつばを壁無流(10t/h)が循環する炉内に設置する。

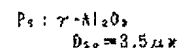
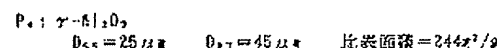
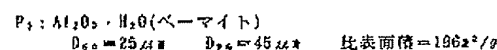
炉の温度を1時間で温度 $X$ まで高め、その後この温度 $X$ に期間 $Z$ だけ維持する。

大気中で冷ます。

容易にろつばから離れ、かつ崩れる白色塊が生成物として得られる。生成した結晶小板の平均直径 $d$ 及び平均厚み $e$ を測定する。

諸条件及び結果を、次の表1に示す。

す]。



次のフラックスを、アルミナ( $P_1 \sim P_5$ )の5重量%の量で用いる("" $D_{50} = \mu m$ "は先に規定したのと同じ意味を有し、また" $D$ "は金粒子に対応する)。

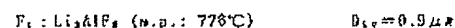


表 1

実施例	アルミナ	フラックス	焼成温度 $X$ ( $^\circ C$ )	焼成期間 $Z$ (時間)	小板の寸法	
					$d$ ( $\mu m$ )	$e$ ( $\mu m$ )
1	$P_1$	$F_1$	980	1	7	0.5
2	$P_2$	$F_1$	980	1	16	0.5
3	$P_3$	$F_1$	980	1	18	1
4	$P_1$	$F_1$	980	1	8	1
5	$P_5$	$F_1$	980	1	4	0.3
6	$P_1$	$F_1$	980	1	5	0.7
7	$P_1$	$F_2$	980	1	5	0.7
8	$P_1$	$F_4$	980	1	10	0.5
9	$P_2$	$F_4$	980	1	9	1
10	$P_1$	$F_1$	980	1/2	7	0.5
11	$P_1$	$F_1$	980	2	7	0.5
12	$P_1$	$F_1$	950	1	7	0.5
13	$P_1$	$F_1$	1100	1	7	0.5
14	$P_1$	$F_3$	980	1	8	0.5
15	$P_1$	$F_4$	980	1	7	0.5

出願人 アトケム  
代理人 赤羽去 川口 義雄  
代理人 杉田士 中村 聖武  
代理人 杉田士 船山 武  
代理人 杉田士 俣 隆  
代理人 杉田士 坂井 隆